

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199642
(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl. C08F291/00
C08L 51/00
C08L101/00

(21)Application number :	10-006770	(71)Applicant :	mitsubishi rayon co ltd
(22)Date of filing :	16.01.1998	(72)Inventor :	FUJII HIDEYUKI YANAGII SUMI

(54) GRAFT COPOLYMER AND RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin exhibiting high gloss even in a low temperature molding while keeping a high impact resistance and an excellent pigment coloring property.

SOLUTION: This graft copolymer is obtained by subjecting (C) at least one kind of monomer selected from an aromatic alkenyl compound, a methacrylate, an acrylate and a vinyl cyanide compound to a radical polymerization in the presence of a complex rubber (A+B) comprising (A) a polyorganosiloxane and (B) an alkyl (meth)acrylate rubber. The graft copolymer has 70-99 wt.% of an acetone insoluble fraction and 0.30-0.70 dl/g reduced viscosity of an acetone soluble fraction, and the resin contains the same copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199642

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 291/00

C 0 8 F 291/00

C 0 8 L 51/00

C 0 8 L 51/00

101/00

101/00

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-6770

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月16日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 藤井 秀幸

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 楊井 寿美

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体およびそれを含む樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い耐衝撃性と良好な顔料着色性を維持しつつ、低温度成形時においても高い光沢度を示す樹脂を提供すること。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサン (A) とアルキル (メタ) アクリレートゴム (B) からなる複合ゴム ((A) + (B)) の存在下に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルまたはシアン化ビニル化合物から選ばれた一種以上の単量体

(C) をラジカル重合して得られるグラフト共重合体であって、グラフト共重合体のアセトン不溶分が70～99重量%で、かつアセトン可溶分の還元粘度が0.30～0.70dl/gであることを特徴とするグラフト共重合体およびそれを含む樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオルガノシロキサン (A) 1~20重量%とアルキル (メタ) アクリレートゴム (B) 80~99重量%からなる複合ゴム ((A) + (B)) 100重量部の存在下に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルまたはシアン化ビニル化合物から選ばれた一種以上の単量体 (C) 65~400重量部をラジカル重合して得られるグラフト共重合体であって、グラフト共重合体のアセトン不溶分が70~99重量%で、かつアセトン可溶分の0.2g/100cc N、N-ジメチルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度が0.30~0.70dl/gであることを特徴とするグラフト共重合体。

【請求項2】 請求項1記載のグラフト共重合体と熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐衝撃性、顔料着色性及び低温度成形時の光沢に優れたグラフト共重合体およびそれを含む樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 樹脂材料の耐衝撃性を向上させることは、材料の用途の拡大だけでなく成形品の薄肉化や大型化への対応を可能にするなど、工業的な有用性は非常に大きく、これまで様々な手法によって発明がなされてきた。

【0003】 特にガラス転移温度 (T_g) や弾性率の低いゴム成分を樹脂マトリックス中に分散させた樹脂材料はその優れた耐衝撃性を特長として工業化に至っている。

【0004】 さらにこのようなゴム成分を分散させた樹脂材料の耐衝撃性を向上させるために、ゴム成分としてよりT_gや弾性率の低いポリオルガノシロキサンを利用する事が特開昭60-252613号公報に提案されている。しかし、この方法ではポリオルガノシロキサンに由来する艶消し状の成形外観不良が発生し、またグラフトゴムの粒子径を小さくして成形外観を改良すると耐衝撃性が低下してしまい高い耐衝撃性と良好な成形外観を両立することができないため工業的価値が低い。

【0005】 特開昭63-69859号公報には、樹脂成形物の表面外観を改良するためにポリオルガノシロキサンゴムとポリ (メタ) アクリレートゴムからなる複合ゴムにビニル単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体が提案されている。

【0006】 また、特開平5-279434号公報には、耐衝撃性樹脂の顔料着色性を改良する方法として、ポリオルガノシロキサンと (メタ) アクリレートからなる複合ゴムにビニル単量体をグラフト重合させた数平均粒子径0.01~0.07μmで0.10μmより大きい粒子が20体積%以下のグラフト共重合体を用いるこ

とが提案されている。

【0007】 また、特開平6-191483号公報、特開平8-199025号公報、特開平8-239544号公報及び特開平8-283524号公報には、それぞれ特定量のビニル重合性官能基と特定の架橋構造を有するポリジメチルシロキサンとアルキル (メタ) アクリレートからなる複合ゴムに、ビニル単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体において、複合ゴム中のポリジメチルシロキサン量、アルキル (メタ) アクリレート量およびグラフト成分量を特定することにより、これを含む樹脂組成物が優れた耐衝撃性および顔料着色性を示すことが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開昭63-69859号公報には、ポリオルガノシロキサンとアルキル (メタ) アクリレートゴムからなる複合ゴム系グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性および成形光沢を良好とする方法について述べているものの、例えば黒着色した際の漆黒性のような顔料着色性については記載がなく、また、実施例に示された方法で製造したグラフト共重合体を含む樹脂組成物では、良好な顔料着色性を得ることができない。

【0009】 また、特開平5-279434号公報、特開平6-191483号公報、特開平8-199025号公報、特開平8-239544号公報及び特開平8-283524号公報には、ポリジメチルシロキサンとアルキル (メタ) アクリレートからなる複合ゴムに、ビニル単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体において、それぞれグラフト共重合体の組成および/または平均粒子径および粒子径分布を特定することによって、これを含む樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性向上させる方法が記載されているものの、グラフト共重合体中に含まれる溶剤可溶成分の量および分子量の指標となる溶液粘度等については具体的な記載がなく、また、実施例に示された方法で製造したグラフト共重合体を含む樹脂組成物では、成形加工温度に対する成形品の光沢度の依存性が大きく、射出成形法において成形サイクルの短縮を目的としてシリンダー温度あるいは金型温度を低下させた場合、成形品表面の光沢が低下してしまう。

【0010】 すなわち、従来はポリオルガノシロキサン、ポリ (メタ) アクリレートおよびグラフトポリマーからなるグラフト共重合体において、これを含む樹脂組成物の高い耐衝撃性と良好な顔料着色性を維持しつつ、低温度成形時においても高い光沢度を示す技術は見出されておらず、これらの性能を同時に満足させるグラフト共重合体の開発が強く望まれていた。

【0011】 本発明の目的は、高い耐衝撃性と良好な顔料着色性を維持しつつ、低温度成形時においても高い光沢度を示す樹脂を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、グラフト共重合体を構成するポリオルガノシロキサン（A）のポリマー構造、グラフト共重合体の組成およびグラフト構造とこれを含む樹脂組成物の耐衝撃性、顔料着色性および低温成形時の光沢について鋭意検討した結果、驚くべきことに、ポリオルガノシロキサンとアルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴム中のポリオルガノシロキサン量、グラフト共重合体中のグラフトポリマー量、さらにグラフト共重合体中のアセトン不溶成分の量およびアセトン可溶成分の溶液粘度を特定することによって、このグラフト共重合体を含む樹脂組成物が従来にない優れた耐衝撃性、顔料着色性および成形時の光沢を示すことを見出し本発明に到達した。

【0013】すなわち、本発明の要旨とするところは、ポリオルガノシロキサン（A）1～20重量%とアルキル（メタ）アクリレートゴム（B）80～99重量%からなる複合ゴム（（A）+（B））100重量部の存在下に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルまたはシアン化ビニル化合物から選ばれた一種以上の単量体（C）65～400重量部をラジカル重合して得られるグラフト共重合体であって、グラフト共重合体のアセトン不溶分が70～99重量%で、かつアセトン可溶分の0.2g/100cc N、N-ジメチルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度が0.30～0.70dl/gであることを特徴とするグラフト共重合体およびそれを含む樹脂組成物にある。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に係るグラフト共重合体を構成するポリオルガノシロキサン（A）としては特に限定されるものではないが好ましくは、ビニル重合性官能基を含有するポリオルガノシロキサンである。さらに好ましくは、ビニル重合性官能基含有シロキサン単位0.3～3モル%およびジメチルシロキサン単位97～99.7モル%からなり、さらに3個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子がポリジメチルシロキサン中の全ケイ素原子に対し1モル%以下である。

【0015】ポリオルガノシロキサン（A）中のビニル重合性官能基含有シロキサン単位が0.3モル%未満では、アルキル（メタ）アクリレートゴム（B）との複合化が不十分となり、グラフト共重合体を含む樹脂組成物成形品の表面におけるポリオルガノシロキサンのブリードアウトに由来する外観不良が発生しやすい。また、ポリオルガノシロキサン（A）中のビニル重合性官能基含有シロキサン単位が3モル%を超える、または3個以上のシロキサン結合を有するケイ素原子がポリオルガノシロキサン中の全ケイ素原子に対し1モル%を超える場合は、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性が低くなりやすい。

【0016】さらにグラフト共重合体を含む樹脂組成物

の耐衝撃性と成形外観の両方を考慮すると、好ましくはポリオルガノシロキサン（A）中のビニル重合性官能基含有シロキサン単位は0.5～2モル%さらに好ましくは0.5～1モル%である。

【0017】本発明に係る複合ゴム（（A）+（B））中のポリオルガノシロキサン（A）の量は1～20重量%である。1重量%未満では耐衝撃性が低くなり、20重量%を超えるとグラフト共重合体を含む樹脂組成物成形品の顔料着色性が低下する。また、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性の両方を考慮すると、複合ゴム（（A）+（B））中のポリオルガノシロキサン（A）の量は好ましくは6～20重量%、さらに好ましくは10～20重量%である。

【0018】上記ポリオルガノシロキサン（A）の製法としては、ジメチルシロキサンとビニル重合性官能基含有シロキサンからなる混合物またはさらに必要に応じてシロキサン系架橋剤を含む混合物を乳化剤と水によって乳化させたラテックスを、高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化した後、酸触媒を用いて高温下で重合させ、次いでアルカリ性物質により酸を中和するものである。重合に用いる酸触媒の添加方法としては、シロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合する方法と、シロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法等があるが、ポリオルガノシロキサンの粒子径の制御のしやすさを考慮するとシロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法が好ましい。

【0019】ポリオルガノシロキサン粒子の大きさは特に限定されないが、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の顔料着色性を考慮すると、重量平均粒子径が0.2μm以下が好ましく、さらに好ましくは0.1μm以下である。

【0020】また、ポリオルガノシロキサン（A）の製造に用いるジメチルシロキサンとしては、3員環以上のジメチルシロキサン系環状体が挙げられ、3～7員環のものが好ましい。具体的にはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が挙げられるが、これらは単独または二種以上混合して用いられる。

【0021】また、ビニル重合性官能基含有シロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有しかつジメチルシロキサンとシロキサン結合を介して結合しうるものであり、ジメチルシロキサンとの反応性を考慮するとビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシシラン化合物が好ましい。具体的には、β-メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイルプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メタクリロイル

オキシプロピルメトキシジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシランおよび δ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン、 p -ビニルフェニルジメトキシメチルシランさらに γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシロキサンが挙げられる。

【0022】なお、これらビニル重合性官能基含有シロキサンは、単独で、または二種以上の混合物として用いることができる。

【0023】シロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が用いられる。

【0024】また、本発明に係るポリオルガノシロキサン(A)の製造の際用いられる乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。これらの乳化剤は、シロキサン混合物100重量部に対して0.05~5重量部程度の範囲で使用される。使用量が少ないと分散状態が不安定となり微小な粒子径の乳化状態を保てなくなる。また、使用量が多いとこの乳化剤に起因する樹脂組成物成形品の着色が甚だしくなる。

【0025】シロキサン混合物、乳化剤、水および/または酸触媒を混合する方法は、高速攪拌による混合、ホモジナイザーなどの高圧乳化装置による混合などがあるが、ホモジナイザーを使用した方法は、ポリオルガノシロキサンラテックスの粒子径の分布が小さくなるので好ましい方法である。

【0026】ポリオルガノシロキサン(A)の重合に用いる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は一種または二種以上を組み合わせて用いられる。また、これらの中では、ポリオルガノシロキサンラテックスの安定化作用にも優れている点で脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、 n -ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。また、 n -ドデシルベンゼンスルホン酸と硫酸などの鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサンラテックスの乳化剤成分に起因する樹脂組成物の着色を低減させることが

できる。

【0027】ポリオルガノシロキサン(A)の重合温度は、50℃以上が好ましく、さらに好ましくは80℃以上である。

【0028】ポリオルガノシロキサン(A)の重合時間は、酸触媒をシロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合、微粒子化させて重合する場合は2時間以上、さらに好ましくは5時間以上であり、酸触媒の水溶液中にシロキサン混合物が微粒子化したラテックスを低下する方法では、ラテックスの滴下終了後1時間程度保持することが好ましい。

【0029】重合の停止は、反応液を冷却、さらにラテックスを苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質で中和することによって行うことができる。

【0030】本発明のグラフト共重合体を構成するアルキル(メタ)アクリレートゴム(B)は、アルキル(メタ)アクリレートと多官能性アルキル(メタ)アクリレートとの重合物であり、複合ゴム((A)+(B))中のアルキル(メタ)アクリレートゴム(B)の量は99~80重量%である。99重量%を超えるとポリオルガノシロキサン量が少ないため耐衝撃性が低くなり、80重量%未満ではグラフト共重合体を含む樹脂組成物成形品の顔料着色性が低下するため好ましくない。また、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性の両方を考慮すると、複合ゴム((A)+(B))中のアルキル(メタ)アクリレートゴム(B)の量は好ましくは94~80重量%、さらに好ましくは90~80重量%である。

【0031】本発明に係る複合ゴム((A)+(B))はポリオルガノシロキサン(A)ラテックスにアルキル(メタ)アクリレートおよび多官能アルキル(メタ)アクリレートからなるアルキル(メタ)アクリレート成分を含浸させた後重合させることによって製造することができる。

【0032】アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 n -ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、これらを単独でまたは二種以上併用して用いることができる。またグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性および成形光沢を考慮すると、特に n -ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0033】多官能性アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレ-

10

20

30

40

50

ト、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられ、これらを単独または二種以上併用して用いることができる。グラフト共重合体のグラフト構造

(アセトン不溶分量、アセトン可溶成分の溶液粘度)を考慮すると好ましい例多官能性アルキル(メタ)アクリレートの例としては、アリルメタクリレートと1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートを併用して使用する方法である。また、多官能性アルキル(メタ)アクリレートの使用量は、アルキル(メタ)アクリレートゴム(B)中0.1~20重量%、好ましくは0.2~5重量%、さらに好ましくは0.2~1重量%である。

【0034】本発明に係るポリオルガノシロキサン(A)とアルキル(メタ)アクリレートゴム(B)からなる複合ゴム((A)+(B))は、ポリオルガノシロキサン(A)成分のラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレートゴム成分を添加し、通常のラジカル重合開始剤を作用させて重合することによって調製できる。アルキル(メタ)アクリレートを添加する方法としては、ポリオルガノシロキサン(A)成分のラテックスと一括で混合する方法とポリオルガノシロキサン(A)成分のラテックス中に一定速度で滴下する方法がある。なお、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性を考慮するとポリオルガノシロキサン(A)成分のラテックスを一括で混合する方法が好ましい。

【0035】また、重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩・ロングリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0036】上記複合ゴム100重量部の存在下に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(C)、65~400重量部(複合ゴム100重量部に対して)をラジカル重合することにより、グラフト重合体を得られる。ラジカル重合される単量体(C)の量が65重量部未満ではグラフト共重合体(A)を含む樹脂組成物成形品の顔料着色性が低下する傾向を示し、また、400重量部を超えるとゴム量が低くなるため耐衝撃性が低くなりやすい。顔料着色性と耐衝撃性の両方を考慮すると、好ましくは100~250重量部、さらに好ましくは100~150重量部である。

【0037】上記(C)成分に用いる芳香族アルケニル化合物としては例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アク

リル酸エステルとしては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアン化ビニル化合物としては例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。このうち、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の熱安定性を考慮するとスチレンおよびアクリロニトリルの混合物が好ましい。

【0038】グラフト重合は、複合ゴム((A)+(B))のラテックス存在下に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれた少なくとも一種の単量体

(C)を加え、ラジカル重合技術により一段であるいは多段で行うことができるが、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性を考慮すると二段以上で重合を行うことが好ましい。

【0039】また、グラフト重合において用いる単量体中にはグラフトポリマーの分子量やグラフト率を調製するための各種連鎖移動剤を添加することができる。

【0040】また、グラフト重合には、重合ラテックスを安定化させさらにグラフト共重合体の平均粒子径を制御するために乳化剤を添加することができる。用いる乳化剤としては、特に限定させるものではないが、好ましい例としてはカチオン系乳化剤、アニオン系乳化剤およびノニオン系乳化剤であり、さらに好ましい例としてはスルホン酸塩乳化剤あるいは硫酸塩乳化剤とカルボン酸塩乳化剤を併用させて使用する方法である。

【0041】上記のごとく調製されるグラフト共重合体の粒子径は特に限定されるものではないが、得られるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性の両方を考慮すると、重量平均粒子径が0.07~0.2 μ mであることが好ましく、さらに好ましくは0.10~0.15 μ m、である。

【0042】グラフト重合が終了した後、ラテックスを酢酸カルシウムまたは硫酸アルミニウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固することによりグラフト共重合体を分離し、回収することができる。

【0043】本発明に係るグラフト共重合体は、アセトン溶媒に対する不溶分を70~99重量%含み、かつアセトン可溶分の0.2g/100cc N, N-ジメチルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度が0.30~0.70dl/gでなければならない。

【0044】アセトン溶媒に対する不溶分が70重量%未満の場合は、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、一方99重量%を超えるとグラフト共重合体を含む樹脂組成物の成形光沢が低下してしまう。

【0045】また、アセトン可溶分の0.2g/100cc N, N-ジメチルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度が0.30dl/g未満の場合は、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、一方0.70dl/gを超えるとグラフト共重合体を含む樹脂組成物の低温度成形時の光沢が低下するため好まし

くない。

【0046】グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と低温度成形時の光沢の両方を考慮すると、アセトン不溶分のより好ましい範囲は、75～95重量%、さらに好ましくは80～95重量%であり、アセトン可溶分の0.2g/100ccN、N-ジメチルホルムアミド溶液として25℃で測定した還元粘度のより好ましい範囲は、0.50～0.70dl/g、さらに好ましくは0.55～0.65dl/gの範囲である。

【0047】上記アセトン不溶分量の範囲およびアセトン可溶分の溶液粘度の範囲のグラフト共重合体を製造する方法としては特に限定されるものではないが、好ましい例としては芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(C)をグラフト重合する際に、重合速度を司る重合開始剤量(硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、ロンガリットおよびヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤の場合は、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩の使用量あるいはロンガリットの使用量あるいはヒドロパーオキシドの使用量)を制限させる方法、あるいは芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(C)中に各種メルカプタン化合物、スチレンダイマー等の連鎖移動剤を混合使用する方法あるいは重合温度を制限する方法、あるいは使用する乳化剤の使用量を制限する方法等が挙げられ、このうちアセトン不溶分量およびアセトン可溶成分の溶液粘度の制御のしやすさを考慮すると、重合速度を司る重合開始剤量(硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩、ロンガリットおよびヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤の場合は、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩の使用量あるいはロンガリットの使用量あるいはヒドロパーオキシドの使用量)を制限させる方法が好ましい。

【0048】本発明のグラフト共重合体のアセトン可溶成分の溶液粘度は、グラフト共重合体を含む樹脂組成物中でのグラフト共重合体の分散性およびグラフト共重合体と熱可塑性樹脂との界面の強度に影響を及ぼし、グラフト共重合体中のアセトン可溶成分の溶液粘度が極端に低い場合は、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との界面の強度低下により耐衝撃性が低下し、またグラフト共重合体中のアセトン可溶成分の溶液粘度が極端に高い場合には、樹脂組成物中でのグラフト共重合体の分散性が低下するため、特に低温度成形した成形品の光沢度が低くなってしまう。

【0049】すなわち、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と低温度成形時の光沢を両立させるためには、本発明のようなグラフト共重合体のアセトン可溶

成分の溶液粘度を特定の範囲とすることが必要であり、これによって低温～高温に至る幅広い成形条件範囲で光沢度の高く、耐衝撃性に優れた成形品が成形可能となり、工業的利用価値を極めて向上させることができる。

【0050】本発明のグラフト共重合体は、単独で各種工業用途に利用する方法と、他の熱可塑性樹脂に混合して使用する方法がある。本発明に係るグラフト共重合体を混合して使用する熱可塑性樹脂としては特に限定されるものではないが、例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリノルボルネン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ゴム強化ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体(AS)樹脂、アクリロニトリルスチレン-N-フェニルマレイミド共重合体(SAM)樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS)樹脂、アクリロニトリル-アクリルスチレン共重合体(AAS)樹脂、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエンスチレン共重合体(AES)樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体(MS)樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、液晶ポリエステル等の各種ポリエステル樹脂、6-ナイロン、66-ナイロン等のポリアミド樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリアセタール、変性ポリフェニレンエーテル、ポリアリレート、ポリフェニレンサルフェート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、およびポリエーテルスルホン等が挙げられ、これらは単独であるいは二種以上を混合、アロイ化および複合化させて使用することができる。

【0051】このうち本発明の効果であるグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性、顔料着色性および低温度成形時の光沢の発現が最も効果的である熱可塑性樹脂の例としては、AS樹脂、SAM樹脂、PC樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、メタクリル樹脂、AS樹脂とSAM樹脂の混合物、AS樹脂および/またはSAM樹脂および/またはABS樹脂および/またはAAS樹脂および/またはAES樹脂とメタクリル樹脂の混合物、AS樹脂および/またはSAM樹脂および/またはABS樹脂および/またはAAS樹脂および/またはAES樹脂とPC樹脂の混合物であり、さらに好ましくはAS樹脂、SAM樹脂、PC樹脂およびメタクリル樹脂である。

【0052】熱可塑性樹脂とグラフト共重合体の配合比は特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂/グラフト共重合体の配合重量比は1/99～99/1の範囲が好ましい。特に90/10～10/90の範囲が好ましく、さらには70/30～30/70の範囲が好まし

い。

【0053】本発明のグラフト共重合体を含む樹脂組成物は、グラフト共重合体を熱可塑性樹脂とともに通常の公知の混練機械によって押し出し成形することができる。このような成形機としては押出機、射出成形機、ブロー成形機、カレンダー成形機およびインフレーション成形機等が挙げられる。

【0054】さらに、グラフト共重合体を含む樹脂組成物には、必要に応じて染料、顔料、安定剤、補強剤、充填材、難燃剤等を配合することができる。

【0055】以下実施例により本発明を説明する。尚、参考例、実施例および比較例において『部』および『%』は特に断らない限り『重量部』および『重量%』を意味する。ただし光沢度における『%』は『重量%』ではない。

【0056】参考例におけるラテックス中のポリオルガノシロキサン重量平均粒子径および実施例におけるラテックス中のグラフト共重合体重量平均粒子径は、大塚電子(株)社製DLS-700型を用いた動的光散乱法により求めた。

【0057】実施例および比較例におけるせん断力に対する重合ラテックスの安定性は、ビーカー中に入れた重合ラテックス300gを50℃に保ち、これをホモミキサー(特殊理化学工業(株)社製T. K. AUTOホモミキサー)で10000回転毎秒の条件で攪拌し、この攪拌によるせん断力によってラテックスが崩壊し、固形分析出によって流動が停止するまでの時間を測定することによって行った。

【0058】実施例および比較例における凝固後乾燥前の重合体中の水分率の測定は、遠心脱水処理したグラフト共重合体を85℃で乾燥した際の乾燥前重量と乾燥後重量を測定し、以下の式で算出した。

【0059】水分率(%) = (乾燥前重量 - 乾燥後重量) / 乾燥前重量 × 100

実施例および比較例におけるグラフト共重合体中のカルシウム元素濃度は、所定量のグラフト共重合体を600℃で灰化し、これを用いた塩酸水溶液からの原子吸光分析によりカルシウムを定量することによって行った。

【0060】実施例および比較例におけるグラフト共重合体中のアセトン不溶分量の測定は、冷却管および加熱器を備えたフラスコ中にグラフト共重合体約2.5g(秤量)およびアセトン80mlを入れ、加熱器により

65℃で3時間加熱抽出処理を行い、冷却後次いで内液を日立工機(株)遠心分離器を用いて15000回転/分の条件で30分処理することによって、アセトン不溶分を分離し、ついで上澄みを取り除いた後の沈殿物を乾燥後、その重量を測定し、以下の式で算出した。

アセトン不溶分(%) = (分離処理後の沈殿物乾燥重量 / アセトン抽出前のグラフト共重合体重量) × 100

また、実施例および比較例におけるグラフト共重合体中のアセトン可溶成分の還元粘度の測定は、上記グラフト

共重合体のアセトン溶媒での抽出、次いで遠心分離処理によるアセトン不溶分の分離によって得た上澄み液中のアセトン溶媒を減圧蒸発させることによってアセトン可溶成分を析出回収し、次いでこのアセトン可溶成分0.2gを100ccのN, N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の溶液粘度を自動粘度計(SAN DENSHI

(株)社製)を用いて25℃で測定し、同条件で測定した溶媒粘度よりアセトン可溶成分の還元粘度を求めた。

【0061】実施例および比較例におけるアイゾット衝撃強度の測定は、ASTM D258に準拠した方法により行った。

【0062】実施例および比較例における表面硬度(ロックウェル硬度)の測定は、ASTM D785に準拠した方法により行った。

【0063】また、実施例および比較例における樹脂組成物の成形外観評価は、東芝機械(株)社製射出成形機IS-100ENを用いて成形した100mm×100mm×3mm板表面の目視観察により、顔料着色性はJIS Z8729に準拠した色相測定によりL*値を求めることによって、また光沢度はMURAKAMI COLOR RESEARCH LABORATORY社製デジタル光沢計GM-26Dを用い、入射角60°、受光角60°の条件で測定することによってそれぞれ評価した。

【0064】

【実施例】(参考例1) ポリオルガノシロキサン(L-1) ラテックスの製造

オクタメチルシクロテトラシロキサン98部、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシラン2部を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.67部を溶解した蒸留水300部を添加し、ホモミキサーにて10000回転/分で2分間攪拌した後、ホモジナイザーに200kg/cm²の圧力で1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。

【0065】一方、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、ドデシルベンゼンスルホン酸10部と蒸留水90部とを注入し、10%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶液を調製した。

【0066】この水溶液を85℃に加熱した状態で、予備混合オルガノシロキサンラテックスを4時間に亘って滴下し、滴下終了後1時間温度を維持し、冷却した。次いでこの反応物を苛性ソーダ水溶液中で中和した。

【0067】このようにして得られたラテックスを170℃で30分間乾燥して固形分を求めたところ、17.7%であった。また、ラテックス中のポリオルガノシロキサンの重量平均粒子径は0.05μmであった。

【0068】実施例1 グラフト共重合体(S-1)の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装

置を備えた反応器内に、参考例1で製造したポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)45.2部、エマルNC-35(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート;花王(株)社製)0.2部を採取し、蒸留水148.5部を添加混合した後、ブチルアクリレート42部、アリルメタクリレート0.3部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.1部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.11部の混合物を添加した。

【0069】この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、硫酸第一鉄0.000075部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.000225部およびロンガリット0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始せしめた。アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0070】反応器内部の液温が70℃に低下した後、ロンガリット0.25部を蒸留水10部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル2.5部、スチレン7.5部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.05部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を1時間保持した後、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.2部およびエマルNC-35(花王(株)社製)0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル10部、スチレン30部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.2部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を0.5時間保持した後、さらに温度60℃の状態を0.5時間保持した後冷却した。このラテックスにラテメルA SK(アルケニルコハク酸ジカリウム塩;花王(株)社製)を0.5部添加し、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリル、スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体(S-1)の重合ラテックスを得た。

【0071】動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.12 μ mであった。

【0072】また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモキサー試験で5分と良好であった。

【0073】次いで酢酸カルシウムを1%の割合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体のラテックス100部を徐々に滴下

し凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心器(国産遠心器(株)社製;H-130E)を用いて1800回転毎秒の条件で2分間脱水処理した。

【0074】得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は、35%であった。

【0075】次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(S-1)を得た。

【0076】このグラフト共重合体(S-1)中のカルシウム濃度は、900ppmであった。

【0077】また、グラフト共重合体(S-1)中のアセトン不溶分は85%であり、アセトン可溶成分の還元粘度は0.58dl/gであった。

【0078】比較例1 グラフト共重合体(T-1)の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例1で製造したポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)90.4部、エマルNC-35(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート;花王(株)社製)0.2部を採取し、蒸留水148.5部を添加混合した後、ブチルアクリレート34部、アリルメタクリレート0.2部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.07および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.09部の混合物を添加した。

【0079】この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、硫酸第一鉄0.000075部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.000225部およびロンガリット0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始せしめた。アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0080】反応器内部の液温が70℃に低下した後、ロンガリット0.25部を蒸留水10部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル2.5部、スチレン7.5部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.05部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を1時間保持した後、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.2部およびエマルNC-35(花王(株)社製)0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル10部、スチレン30部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.2部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を0.5時間保持した後、さらに温度60℃の状態を0.5

時間保持した後冷却した。このラテックスにラテムル A S K (アルケニルコハク酸ジカリウム塩; 花王 (株) 社製) を 0.5 部添加し、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリル、スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体 (T-1) の重合ラテックスを得た。

【0081】動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.08 μm であった。

【0082】また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモキサー試験で 5 分と良好であった。

【0083】次いで酢酸カルシウムを 1% の割合で溶解した水溶液 150 部を 60℃ に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体のラテックス 100 部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心器 (国産遠心器 (株) 社製; H-130E) を用いて 1800 回転毎秒の条件で 2 分間脱水処理した。

【0084】得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は、35% であった。

【0085】次いで、85℃ で 24 時間乾燥し、グラフト共重合体 (T-1) を得た。

【0086】このグラフト共重合体 (T-1) 中のカルシウム濃度は、900 ppm であった。

【0087】また、グラフト共重合体 (T-1) 中のアセトン不溶分は 87% であり、アセトン可溶成分の還元粘度は 0.59 dl/g であった。

【0088】比較例 2 グラフト共重合体 (T-2) の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例 1 で製造したポリオルガノシロキサンラテックス (L-1) 63.3 部、エマル NC-35 (ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート; 花王 (株) 社製) 0.2 部を採取し、蒸留水 148.5 部を添加混合した後、ブチルアクリレート 5.8.8 部、アリルメタクリレート 0.35 部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート 0.12 および α -ブチルヒドロパーオキシサイト 0.15 部の混合物を添加した。

【0089】この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃ まで昇温した。内部の液温が 60℃ となった時点で、硫酸第一鉄 0.00075 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.000225 部およびロンガリット 0.2 部を蒸留水 10 部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始せしめた。アクリレート成分の重合により、液温は 83℃ まで上昇した。1 時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0090】反応器内部の液温が 70℃ に低下した後、ロンガリット 0.25 部を蒸留水 10 部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル 2.5 部、スチレン 7.5 部および α -ブチルヒドロパーオキシサイト 0.05 部の混合液を 2 時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度 60℃ の状態を 1 時間保持した後、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.003 部、ロンガリット 0.2 部およびエマル NC-35 (花王 (株) 社製) 0.2 部を蒸留水 10 部に溶解させた水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル 5 部、スチレン 15 部および α -ブチルヒドロパーオキシサイト 0.1 部の混合液を 2 時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度 60℃ の状態を 0.5 時間保持した後キュメンヒドロパーオキシサイト 0.02 部を添加し、さらに温度 60℃ の状態を 0.5 時間保持した後冷却した。このラテックスにラテムル A S K (アルケニルコハク酸ジカリウム塩; 花王 (株) 社製) を 0.5 部添加し、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリル、スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体 (T-2) の重合ラテックスを得た。

【0091】動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.10 μm であった。

【0092】また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモキサー試験で 5 分と良好であった。

【0093】次いで酢酸カルシウムを 1% の割合で溶解した水溶液 150 部を 60℃ に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体のラテックス 100 部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心器 (国産遠心器 (株) 社製; H-130E) を用いて 1800 回転毎秒の条件で 2 分間脱水処理した。

【0094】得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は、40% であった。

【0095】次いで、85℃ で 24 時間乾燥し、グラフト共重合体 (T-2) を得た。

【0096】このグラフト共重合体 (T-2) 中のカルシウム濃度は、1000 ppm であった。

【0097】また、グラフト共重合体 (T-2) 中のアセトン不溶分は 92% であり、アセトン可溶成分の還元粘度は 0.62 dl/g であった。

【0098】比較例 3 グラフト共重合体 (T-3) の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例 1 で製造したポリオルガノシロキサンラテックス (L-1) 45.2 部、エマル NC-35 (ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート; 花王 (株) 社製) 0.2 部を採取し、蒸留水 148.5 部を添加混合した後、ブチルア

17

リレート42部、アリルメタクリレート0.3部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.1部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.11部の混合物を添加した。

【0099】この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、硫酸第一鉄0.000075部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.000225部およびロンガリット0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始せしめた。アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0100】反応器内部の液温が70℃に低下した後、ロンガリット0.25部を蒸留水10部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル2.5部、スチレン7.5部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.05部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を1時間保持した後、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.2部およびエマルNC-35（花王（株）社製）0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル10部、スチレン30部、ノルマルオクチルメルカプタン0.2部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.2部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を0.5時間保持した後、キューメンヒドロパーオキシサイト0.05部を添加し、さらに温度60℃の状態を0.5時間保持した後冷却した。このラテックスにラテムルASK（アルケニルコハク酸ジカリウム塩；花王（株）社製）を0.5部添加し、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリル、スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体（T-3）の重合ラテックスを得た。

【0101】動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.12 μ mであった。

【0102】また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモキサー試験で5分と良好であった。

【0103】次いで酢酸カルシウムを1%の割合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体のラテックス100部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心器（国産遠心器（株）社製；H-130E）を用いて1800回転毎秒の条件で2分間脱水処理した。

【0104】得られた粉体状のグラフト共重合体の水分

率は、39%であった。

【0105】次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体（T-3）を得た。

【0106】このグラフト共重合体（T-3）中のカルシウム濃度は、900ppmであった。

【0107】また、グラフト共重合体（T-3）中のアセトン不溶分は75%であり、アセトン可溶成分の還元粘度は0.29dl/gであった。

【0108】比較例4 グラフト共重合体（T-4）の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例1で製造したポリオルガノシロキサンラテックス（L-1）45.2部、エマルNC-35（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート；花王（株）社製）0.2部を採取し、蒸留水148.5部を添加混合した後、ブチルアクリレート42部、アリルメタクリレート0.3部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.1部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.11部の混合物を添加した。

【0109】この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、硫酸第一鉄0.000075部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.000225部およびロンガリット0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始せしめた。アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。

【0110】反応器内部の液温が70℃に低下した後、ロンガリット0.25部を蒸留水10部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル2.5部、スチレン7.5部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.05部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を1時間保持した後、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.003部、ロンガリット0.2部およびエマルNC-35（花王（株）社製）0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル10部、スチレン30部、ノルマルオクチルメルカプタン0.2部および ϵ -ブチルヒドロパーオキシサイト0.2部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を0.5時間保持した後、キューメンヒドロパーオキシサイト0.05部を添加し、さらに温度60℃の状態を0.5時間保持した後冷却した。このラテックスにラテムルASK（アルケニルコハク酸ジカリウム塩；花王（株）社製）を0.5部添加し、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレ

トゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリル、スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体(T-4)の重合ラテックスを得た。

【0111】動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.12 μm であった。

【0112】また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモミキサー試験で5分と良好であった。

【0113】次いで酢酸カルシウムを1%の割合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体のラテックス100部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心器(国産遠心器(株)社製;H-130E)を用いて1800回転毎秒の条件で2分間脱水処理した。

【0114】得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は、39%であった。

【0115】次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(T-4)を得た。

【0116】このグラフト共重合体(T-4)中のカルシウム濃度は、900ppmであった。

【0117】また、グラフト共重合体(T-4)中のアセトン不溶分は65%であり、アセトン可溶成分の還元粘度は0.48dl/gであった。

【0118】比較例5 グラフト共重合体(T-5)の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例1で製造したポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)45.2部、エマールNC-35(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート;花王(株)社製)0.2部を採取し、蒸留水148.5部を添加混合した後、ブチルアクリレート42部、アリルメタクリレート0.3部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.1部および α -ブチルヒドロパーオキシサイト0.11部の混合物を添加した。

【0119】この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内部の液温が60℃となった時点で、硫酸第一鉄0.000075部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.000225部およびロンガリット0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、ラジカル重合を開始せしめた。アクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムのラテックスを得

た。

【0120】反応器内部の液温が70℃に低下した後、ロンガリット0.25部を蒸留水10部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル7.5部、スチレン22.5部および α -ブチルヒドロパーオキシサイト0.14部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を1時間保持した後、硫酸第一鉄0.000075部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩0.000225部、ロンガリット0.2部およびエマールNC-35(花王(株)社製)0.2部を蒸留水10部に溶解させた水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル5部、スチレン15部、および α -ブチルヒドロパーオキシサイト0.1部の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度60℃の状態を1時間保持した後冷却した。このラテックスにラテムルA.S.K(アルケニルコハク酸ジカリウム塩;花王(株)社製)を0.5部添加し、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレートゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリル、スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体(T-5)の重合ラテックスを得た。

【0121】動的光散乱法より求めたラテックス中のグラフト共重合体の重量平均粒子径は、0.12 μm であった。

【0122】また、この重合ラテックスのせん断力に対する安定性は、ホモミキサー試験で5分と良好であった。

【0123】次いで酢酸カルシウムを1%の割合で溶解した水溶液150部を60℃に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体のラテックス100部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心器(国産遠心器(株)社製;H-130E)を用いて1800回転毎秒の条件で2分間脱水処理した。

【0124】得られた粉体状のグラフト共重合体の水分率は、35%であった。

【0125】次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(T-5)を得た。

【0126】このグラフト共重合体(T-5)中のカルシウム濃度は、900ppmであった。

【0127】また、グラフト共重合体(S-1)中のアセトン不溶分は85%であり、アセトン可溶成分の還元粘度は0.80dl/gであった。

【0128】表1にS-1、T-1~T-5の組成等を示す。

【0129】

【表1】

	組成(部)			アセトン 不溶分(%)	還元粘度
	(A)	(B)	(C)		
実施例1 S-1	8 (16)	42 (84)	50 (100)	85	0.58
比較例1 T-1	16 (32)	34 (68)	50 (100)	87	0.59
比較例2 T-2	11.2 (16)	58.8 (84)	30 (42)	92	0.62
比較例3 T-3	8 (16)	42 (84)	50 (100)	75	0.29
比較例4 T-4	8 (16)	42 (84)	50 (100)	65	0.48
比較例5 T-5	8 (16)	42 (84)	50 (100)	85	0.80

(A) : ポリオルガノシロキサン

(B) : ポリブチルアクリレートゴム

(C) : アクリロニトリル+スチレン

表中の()は(A)+(B)=100部に換算した値

【0130】実施例2および比較例6、8～10 樹脂組成物の製造

実施例1および比較例1、3～5で製造した各グラフト共重合体(S-1およびT-1、3～5)48部、懸濁重合法によって調製したアクリロニトリル+スチレン共重合体52部、旭電化(株)社製アデカスタブC0.3部、ステアリン酸バリウム0.3部、エチレンビスステアリン酸アミド0.4部およびカーボンブラック(三菱化成(株)社製CB-960)0.8部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機に供給し、混練してペレットを得た。

【0131】得られたペレットをシリンダ温度230℃、金型温度60℃に設定した射出成形機によって試験片を成形した。この試験片によりアイゾット衝撃強度およびロックウェル硬度を測定した。

【0132】また、得られたペレットをシリンダー温度230℃、金型温度60℃およびシリンダー温度200℃、金型温度30℃に設定した射出成形機によって寸法100mm×100mm×3mmの板を成形した。この各条件で成形した成形板の光沢度およびL*値を測定するとともに、目視観察により成形外観の評価を行った。

【0133】以上の測定結果を表2に示す。

【0134】比較例7 樹脂組成物の製造

比較例2で製造したグラフト共重合体(T-2)34.3部、懸濁重合法によって調製したアクリロニトリル+スチレン共重合体65.7部、旭電化(株)社製アデカスタブC0.3部、ステアリン酸バリウム0.3部、エチレンビスステアリン酸アミド0.4部およびカーボンブラック(三菱化成(株)社製CB-960)0.8部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機に供給し、混練してペレットを得た。

【0135】得られたペレットをシリンダ温度230℃、金型温度60℃に設定した射出成形機によって試験片を成形した。この試験片によりアイゾット衝撃強度およびロックウェル硬度を測定した。

【0136】また、得られたペレットをシリンダー温度230℃、金型温度60℃およびシリンダー温度200℃、金型温度30℃に設定した射出成形機によって寸法100mm×100mm×3mmの板を成形した。この各条件で成形した成形板の光沢度およびL*値を測定するとともに、目視観察により成形外観の評価を行った。

【0137】以上の測定結果を表2に示す。

【0138】

【表2】

	実施例 2	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
樹脂配合	48	48	34.3	48	48	48
グラフト共重合体 (S-1)						
グラフト共重合体 (T-1)						
グラフト共重合体 (T-2)						
グラフト共重合体 (T-3)						
グラフト共重合体 (T-4)						
グラフト共重合体 (T-5)						
アクリロニトリルスチレン共重合体	52	52	65.7	52	52	52
樹脂組成物性能評価						
12 衝撃強度 (1/4"厚み; J付き)	38	32	35	20	20	38
(kgcm/cm)						
ロックウェル硬度 (Rスケール)	95	95	93	93	92	95
成形外観						
シリンダ-温度: 230℃	良好	良好	良好	良好	良好	良好
目視観察						
金型温度: 60℃	98	97	97	98	98	96
光沢度 (%)						
顔料着色性 (L*)	8	12	13	10	10	8
シリンダ-温度: 200℃	良好	くもり発生	くもり発生	良好	良好	くもり発生
目視観察						
金型温度: 30℃	89	88	86	89	90	50
光沢度 (%)						

【0139】実施例3および比較例11～12 樹脂組成物の製造

実施例1、比較例4および5で製造した各グラフト共重合体 (S-1およびT-4、T-5) 40部、溶液重合法によって調製したアクリロニトリルスチレン-N-フェニルマレイミド (=20%/56%/24%) 共重合体60部、旭電化(株)社製アデカスタブAO-50

0.2部、旭電化(株)社製アデカスタブC 0.2

部、ステアリン酸マグネシウム0.4、エチレンビスステアリルアミド0.4部およびカーボンブラック(三菱化成(株)社製CB-960)0.8部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を260℃に加熱した脱気式押出機に供給し、混練してペレットを得た。

【0140】得られたペレットをシリンダ温度260℃、金型温度60℃に設定した射出成形機によって試験片を成形した。この試験片によりアイゾット衝撃強度お

よびロックウェル硬度を測定した。

【0141】また、得られたペレットをシリンダー温度260℃、金型温度60℃およびシリンダー温度230℃、金型温度30℃に設定した射出成形機によって寸法100mm×100mm×3mmの板を成形した。この*

* 各条件で成形した成形板の光沢度およびL*値を測定するとともに、目視観察により成形外観の評価を行った。

【0142】以上の測定結果を表3に示す。

【0143】

【表3】

	実施例3	比較例11	比較例12
樹脂配合			
グラフト共重合体 (S-1)	40		
グラフト共重合体 (T-4)		40	
グラフト共重合体 (T-5)			40
アクリロニトリルスチレン -N-フェニルマレイミド共重合体	60	60	60
樹脂組成物性能評価			
Iz 衝撃強度 (1/4"厚み; 1/4"付き) (kgcm/cm)	12	8	12
ロックウェル硬度 (Rスケール)	104	102	104
成形外観			
シリンダー温度: 260℃	良好	良好	良好
目視観察			
金型温度: 60℃	98	97	97
光沢度 (%)			
顔料着色性 (L*)	10	13	10
シリンダー温度: 230℃	良好	くもり発生	くもり発生
目視観察			
金型温度: 30℃	90	85	65
光沢度 (%)			

【0144】実施例4および比較例13~14 樹脂組成物の製造

実施例1、比較例4および5で製造した各グラフト共重合体 (S-1 および T-4、T-5) 40部、メタクリル樹脂 (三菱レイヨン (株) 社製アクリペットMD) 60部、旭電化 (株) 社製アデカスタブC0. 3部、ステアリン酸バリウム0. 3、エチレンビスステアリアルアミド0. 4部およびカーボンブラック (三菱化成 (株) 社製CB-960) 0. 8部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機に供給し、混練してペレットを得た。

【0145】得られたペレットをシリンダー温度230

℃、金型温度60℃に設定した射出成形機によって試験片を成形した。この試験片によりアイゾット衝撃強度およびロックウェル硬度を測定した。

【0146】また、得られたペレットをシリンダー温度230℃、金型温度60℃およびシリンダー温度200℃、金型温度30℃に設定した射出成形機によって寸法100mm×100mm×3mmの板を成形した。この各条件で成形した成形板の光沢度およびL*値を測定するとともに、目視観察により成形外観の評価を行った。

【0147】以上の測定結果を表4に示す。

【0148】

【表4】

	実施例 4	比較例 1 3	比較例 1 4
樹脂配合			
グラフト共重合体 (S-1)	40	40	40
グラフト共重合体 (T-4)			
グラフト共重合体 (T-5)			
メタクリル樹脂	60	60	60
樹脂組成物性能評価			
1 z 衝撃強度 (1/4 厚み ; /mm 付き) (kgcm/cm)	11	6	11
ロックウェル硬度 (R スケール)	107	104	107
成形外観			
シリンダー温度 : 230℃	良好	良好	良好
金型温度 : 60℃	92	89	90
目視観察 光沢度 (%)	7	9	8
顔料着色性 (L*)			
シリンダー温度 : 200℃	良好	くもり発生	くもり発生
金型温度 : 30℃	87	83	45
目視観察 光沢度 (%)			

【0149】実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

【0150】1) 実施例1で製造したグラフト共重合体を含む実施例2の樹脂組成物は、高いアイゾット衝撃強度および表面硬度を示すと同時に、射出成形によって優れた成形外観および顔料着色性を有し、特に低いシリンダー温度および金型温度の設定条件においても、高い光沢度および良好な成形外観を示す。

【0151】2) 比較例1および2で製造したグラフト共重合体を含む比較例6および7の樹脂組成物は、高いアイゾット衝撃強度および表面硬度を示すものの、黒着色した際の顔料着色性が不良であり、例えば自動車外装や家電機器ハウジングなど顔料着色性が高く要求される用途には用いることができなく、好ましくない。

【0152】3) 比較例3および4で製造したグラフト共重合体を含む比較例8および9の樹脂組成物は、黒着色した際の良好な顔料着色性および低温度成形時の高い光沢度、良好な成形外観を示すものの、アイゾット衝撃強度が不良であり、工業材料として使用できる範囲に制限が生じるため好ましくない。

【0153】4) 比較例5で製造したグラフト共重合体を含む比較例10の樹脂組成物は、高いアイゾット衝撃強度および表面硬度を示すと同時に、高温度成形時に優れた成形外観および顔料着色性を示すものの、低温度成形した際の光沢度が低く、また成形品表面にくもり・シ

ルバーが発生し、このように成形加工温度に対する成形品の光沢度の依存性が大きい材料は、射出成形法において成形サイクルの短縮を目的としてシリンダー温度あるいは金型温度を低下させた場合、成形品表面の光沢が低下してしまうため、工業的利用価値が低い。

【0154】5) アクリロニトリル-スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体を用いた実施例3の樹脂組成物は、高いアイゾット衝撃強度および表面硬度を示すと同時に、射出成形によって優れた成形外観および顔料着色性を有し、特に低いシリンダー温度および金型温度の設定条件においても、高い光沢度および良好な成形外観を示すのに対し、比較例11の樹脂組成物は、アイゾット衝撃強度が低く、また比較例12の樹脂組成物は低温度成形した際の光沢度が低く、さらに成形品表面にくもりが発生するため、ともに工業的利用価値が低い。

【0155】6) メタクリル樹脂を用いた実施例4の樹脂組成物は、高いアイゾット衝撃強度および表面硬度を示すと同時に、射出成形によって優れた成形外観および顔料着色性を有し、特に低いシリンダー温度および金型温度の設定条件においても、高い光沢度および良好な成形外観を示すのに対し、比較例13の樹脂組成物は、アイゾット衝撃強度が低く、また比較例14の樹脂組成物は低温度成形した際の光沢度が低く、さらに成形品表面にくもりが発生するため、ともに工業的利用価値が低い。

【0156】

【発明の効果】本発明は以上説明したとおりであり、次のように特別に顕著な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

【0157】1) 本発明に係るグラフト共重合体を含む樹脂組成物は、耐衝撃性、表面硬度、顔料着色性および成形外観のバランスに優る。

【0158】2) 特に低温度成形時の光沢度、顔料着色性および耐衝撃性のバランスは、従来知られているポリオルガノシロキサンとアクリレートゴムとからなる複合ゴムをゴム源とした樹脂材料では得られない高いレベルを有し、各種工業用材料としての利用価値は極めて高い。